

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mutsuhiko YOSHIOKA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: INSULATION FILM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-354512	December 6, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 4 5 1 2
Application Number:

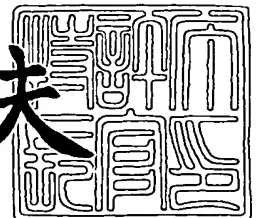
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 5 4 5 1 2]

出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 6 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 10080

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 吉岡 睦彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 林 英治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 住谷 孝治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 塩田 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 吉田 淑則

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013066

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1



【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁膜

【特許請求の範囲】

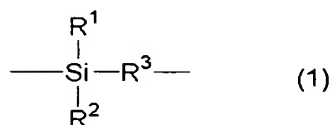
【請求項 1】 酸化ケイ素、フッ素ドーパ酸化ケイ素、オルガノシリケートガラス、カーボンドーパ酸化ケイ素、チルシルセキスオキサン、ハイドロジェンシルセスキオキサン、スピノングラス、ポリオルガノシロキサンおよび有機ポリマーから選ばれる化合物とドライエッチング選択比を有することを特徴とする有機ケイ素ポリマーからなる比誘電率が 4 以下の絶縁膜。

【請求項 2】 有機ケイ素ポリマーがポリカルボシランであることを特徴とする請求項 1 記載の絶縁膜。

【請求項 3】 有機ケイ素ポリマーが下記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する重合体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の絶縁膜。

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1, R^2 は、互いに独立に水素原子、炭素数 1～30 の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数 1～30 の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数 1～30 の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^3 は、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、少なくとも 1 つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した置換基を有してもよい $-\text{CH}_2-$ 、少なくとも 1 つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも 1 つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも 1 つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも 1 つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【請求項 4】 請求項 3 記載の (A) 有機ケイ素ポリマーおよび (B) 有機

溶媒からなる塗布液組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載の塗布液組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項 6】 請求項 4 記載の塗布液組成物を基板に塗布し、酸素分子もしくは過酸化水素存在下で加熱焼成し、3次元架橋させる事を特徴とする絶縁膜の形成方法ならびに3次元架橋された絶縁膜。

【請求項 7】 請求項 1、2、3 または 6 のいずれかに記載の絶縁膜からなり、酸化ケイ素、フッ素ドーパ酸化ケイ素、オルガノシリケートガラス、カーボンドーパ酸化ケイ素、チルシルセキスオキサン、ハイドロジェンシルセスキオキサン、スピノングラス、ポリオルガノシロキサンおよび有機ポリマーから選ばれる化合物よりなる膜の下層に形成され、該膜のプラズマドライエッチングのエッチレートに対して1/3以下のエッチレートを有することを特徴とするエッチングストッパー。

【請求項 8】 請求項 1、2、3 または 6 のいずれかに記載の絶縁膜からなり、酸化ケイ素、フッ素ドーパ酸化ケイ素、オルガノシリケートガラス、カーボンドーパ酸化ケイ素、チルシルセキスオキサン、ハイドロジェンシルセスキオキサン、スピノングラス、ポリオルガノシロキサンおよび有機ポリマーから選ばれる化合物よりなる膜の上層に形成され、該膜のプラズマドライエッチングのエッチレートに対して1/3以下のエッチレートを有することを特徴とするハードマスク。

【請求項 9】 請求項 7 記載のエッチングストッパーおよび請求項 8 記載のハードマスクもしくはいずれか一方を用いることを特徴とする絶縁膜のドライエッチ加工方法。

【請求項 10】 請求項 7 記載エッチストッパーおよび請求項記載 8 のハードマスクもしくはいずれか一方を用いることを特徴とするダマシンの加工方法。

【請求項 11】 請求項 7 記載エッチストッパーおよび請求項記載 8 のハードマスクもしくはいずれか一方を用いることを特徴とするデュアルダマシンの加工方法。

【発明の詳細な説明】**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、エッチングストッパーおよびハードマスクに関する。更に詳しくは、本発明は、半導体装置の製造における SiO_2 、フッ素ドーピング SiO_2 、有機・無機 SOG (Spin-on glass) 材料、Low-k 膜などからなる層間絶縁膜のドライエッチング加工時や、 SiN 、 SiC 、 SiCN などのバリアー膜のドライエッチング加工時に好ましく用いられるエッチングストッパーおよびハードマスクに関する。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

半導体装置における層間絶縁膜やバリアー膜等は、従来より、ハロゲン系のガスを主体とドライエッチングにより加工されている。 SiO_2 、フッ素ドーピング SiO_2 、有機・無機 SOG (Spin-on glass) 材料、低誘電層間絶縁膜などのハードマスクやエッチングストッパーには、プラズマ CVD により形成される SiN (窒化ケイ素膜)、 SiC (炭化ケイ素膜)、 SiCN (炭化窒化ケイ素膜) などが主に用いられている。これらのエッチストッパー、ハードマスクは、誘電率が 4 以上と高く、近年要求されている FSG、OSG、ポーラス Low-k などの低誘電層間絶縁膜と銅配線の技術を組み合わせて加工される高速デバイスに適応した場合、誘電体層の実効誘電率が高くなり伝搬遅延などが改善されないなどの問題点が指摘されている。したがって、誘電率が 4 を切り、かつ SiN 、 SiCN または SiC などが有している SiO_2 、フッ素ドーピング SiO_2 、有機・無機 SOG (Spin-on glass) 材料、Low-k 膜などの層間絶縁膜に対する高いエッチング選択比を有する材料が望まれている。

【 0 0 0 3 】**【特許文献 1】**

特開 2 0 0 2 - 7 6 1 1 5 号公報

【 0 0 0 4 】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、 SiO_2 、フッ素ドーピング SiO_2 、有機・無機 SOG (Spin-on glass) 材料、Low-k 膜などの層間絶縁膜との組み合わせにおいて、高いエッチング選択比を有し、エッチストップパー、ハードマスクとして有効に機能する薄膜材料を提供し、と同時に、このエッチストップパー、ハードマスクを用いたダマシン構造、デュアルダマシン構造の加工方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、有機ケイ素ポリマーからなり、比誘電率が 4 以下であることを特徴とする絶縁膜をエッチストップパーもしくはハードマスクを用いる。

酸化ケイ素、フッ素ドーピング酸化ケイ素、オルガノシリケートガラス、カーボンドーピング酸化ケイ素、チルシルセキスオキサン、ハイドロジェンシルセスキオキサン、スピンオンガラス、ポリオルガノシロキサンおよび有機ポリマーから選ばれる化合物よりなる膜をドライエッチングガスを用いてダマシン加工する際にこの有機ケイ素ポリマーをエッチストップパー、ハードマスクとして用いる事で、最終加工時に加工形状の精度を高めるとともに、配線加工後の実効誘電率を低減させることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】

(A) 有機ケイ素ポリマー

本発明の絶縁膜は比誘電率が 4 以下である有機ケイ素ポリマーからなるものである。

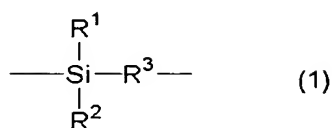
これらの有機ケイ素ポリマーとしては、比誘電率が 4 以下、好ましくは 3.5 以下のポリカルボシランを挙げることができる。

特にこの有機ケイ素ポリマーとしては、下記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する重合体 (以下「重合体 (1)」という)、が好ましい。

一般式 (1)

【0007】

【化 2】



(式中、 R^1, R^2 は、互いに独立に水素原子、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^3 は、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、少なくとも1つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した置換基を有してもよい $-\text{CH}_2-$ 、少なくとも1つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【0008】

R^1, R^2 の炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデカニル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、アミノメチル基、ヒドロキシメチル基、シリルメチル基、2-メトキシエチル基等が、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルケニル基としてはビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、5-ヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基等が、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキニル基としてはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が、または置換基を有してもよい芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、ピラジニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、4-エチニルフェニル基、4-アミノフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-シリルフェニル基等が、 R^3 の少なくとも1つの $-\text{C}=\text{C}-$ と連結し

た置換基を有してもよい $\text{-CH}_2\text{-}$ としてはメチレン基、フルオロメチレン基等に -C=C- が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの -C=C- と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、テトラフルオロエチレン基等に -C=C- が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの -C=C- と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルケニレン基としてはビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基等に -C=C- が1または2個結合した基が、少なくとも1つの -C=C- と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキニレン基としてはエチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等に -C=C- が1または2個結合した基が、少なくとも1つの -C=C- と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセネディル基、ピリジネディル基、チオフェネディリル基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、メチルフェニレン基、シリルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、アミノフェニレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、フェニレンオキシフェニレン基、フェニレンプロピリデンフェニレン基、フェニレン（ヘキサフルオロプロピリデン）フェニレン基等に -C=C- が1または2個結合した基が挙げられる。

【0009】

本発明で使用する一般式（1）で表される含ケイ素高分子化合物は、具体的には繰り返し単位がシリレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-

1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ヘキシルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ビニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、エチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロペニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロピニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、トリフルオメチルロシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、3,3,3-トリフルオロプロピルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-メチルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-ビニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-エチニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルエチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン (5-メチル-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン (5-メチル-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン (5-シリル-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン (5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,7-ナフチレンエチニレン、シリレンエチニレン-5,10-アントラセネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-4,4'-ビフェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンメチレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-プロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンオキシ-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-ピリジネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-チオフエネディルエチニレン、メチルシリレンエチニレンメチレンエチニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレン (フェニルシリレン) エチニレン-1',3-フェニレンエチリニレン、フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン、

フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン-1', 4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン-1', 3'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン-1', 4'-フェニレンエチニレン、シリレン-1, 3-フェニレンエチニレン、シリレン-1, 4-フェニレンエチニレン、シリレン-1, 2-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1, 3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1, 4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1, 2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレン-1, 3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1, 3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1, 4-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1, 2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレン-1, 3-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレン-1, 3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1, 3-ブタジイニレン、ジフェニルシリレン-1, 3-ブタジイニレン、フェニルシリレンメチレンエチニレン、ジフェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、フェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、シリレン-1, 4-フェニレンエチニレン-1', 4'-フェニレン、メチルシリレン-1, 4-フェニレンエチニレン-1', 4'-フェニレン、ジメチルシリレン-1, 4-フェニレンエチニレン-1', 4'-フェニレン、フェニルシリレン-1, 4-フェニレンエチニレン-1', 4'-フェニレン等が挙げられる。

一般式 (1) で表される有機珪素ポリマーの重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは 500 ~ 500000 である。これらの含ケイ素高分子化合物の形態は常温で固体もしくは液状である。

【0010】

一般式 (1) で表される有機ケイ素ポリマーの製造方法としては、塩基性酸化物、金属水素化物、金属化合物を触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法 (特開平 7-90085、特開平 10-120689、特開平 11-158187) や、塩基性酸化物を触媒としてエチニルシラン化合物の脱水素重合を行う方法 (特開平 9-143271)、有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類を反応させる方法 (特開平 7-102069、特開平 11-029579)、塩化第一銅と三級アミンを触媒としてジエチニル化合物とシラ

ン化合物の脱水素共重合を行う方法 (Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105(1990))、酸化マグネシウムを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法 (特開平 7-90085 および特開平 10-204181) 等が使用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

【0011】

(B) 有機溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A) 成分を、通常、(B) 有機溶媒に溶解または分散してなる。

この (B) 有機溶媒としては、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒および含ハロゲン溶媒の群から選ばれた少なくとも 1 種が挙げられる。

【0012】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルー n-プロピルケトン、メチルー n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルー i-ブチルケトン、メチルー n-ペンチルケトン、エチルー n-ブチルケトン、メチルー n-ヘキシルケトン、ジ- i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒を挙げることができる。

これらのケトン系溶媒は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【0013】

アミド系溶媒としては、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒を挙げることができる。

これらのアミド系溶媒は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【0014】

エーテル溶媒系としては、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソールなどのエーテル系溶媒を挙げることができる。

これらのエーテル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0015】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセ

ト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸-*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、乳酸-*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒を挙げることができる。

これらのエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。脂肪族炭化水素系溶媒としては、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒を挙げることができる。

これらの脂肪族炭化水素系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0016】

芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。

これらの芳香族炭化水素系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

含ハロゲン溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、フロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの含ハロゲン溶媒を挙げることができる。

本発明 においては、沸点が250℃未満の有機溶媒を使用することが望ましく、溶剤種としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が特に望ましく、さらにそれらを1種あるいは2種以上を同時に使用することが望ましい。

【0017】

その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらに硬化促進剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

【0018】

硬化促進剤としては、有機過酸化物が用いられる。有機過酸化物として、具体的には、BPO(過酸化ベンゾイル)、パーテトラA、パークミルD(ジクミルパーオキサイド)、BTTB(3,3',4,4'-テトラブチルパーオキシカルボニルベンゾフェノン)(いずれも日本油脂社製)などが挙げられる。更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601、和光純薬社製)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)(OT(azo)-15、大塚化学社製)などの有機アゾ化合物も、有機過酸化物なども効果が認められる。

上記ハイドロシリレーション用促進剤の配合量は、膜形成用組成物100部に対して0.1～50部、好ましくは1～30部である。

【0019】

コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30m μ 、好ましくは10～20m μ 、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製のオスカルなどが挙げられる。

コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、

アルミナゾル 10、同 132 などが挙げられる。

【0020】

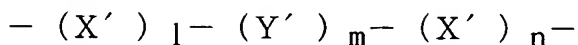
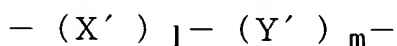
有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物系重合体、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体などを挙げるができる。

【0021】

ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。

具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエテチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げるができる。

ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては、下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。



〔式中、X' は $-CH_2CH_2O-$ で表される基を、Y' は $-CH_2CH(CH_3)-$

〇で表される基を示し、 l は1～90、 m は10～99、 n は0～90の数を示す。]

【0022】

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げる事ができる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0023】

界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げる事ができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤を挙げる事ができる。

【0024】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エ

チルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル）、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。

また、市販品としては、メガファック F142D、同 F172、同 F173、同 F183〔以上、大日本インキ化学工業（株）製〕、エフトップ EF301、同 303、同 352〔新秋田化成（株）製〕、フロラード FC-430、同 FC-431〔住友スリーエム（株）製〕、アサヒガード AG710、サーフロン S-382、同 SC-101、同 SC-102、同 SC-103、同 SC-104、同 SC-105、同 SC-106〔旭硝子（株）製〕、BM-1000、BM-1100〔裕商（株）製〕、NBX-15〔（株）ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファック F172、BM-1000、BM-1100、NBX-15 が特に好ましい。

【0025】

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA〔いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製〕などを用いることが出来る。これらの中でも、上記 SH28PA、SH30PA が特に好ましい。

界面活性剤の使用量は、（A）～（B）成分からなる重合体 100 重量部に対して、通常、0.00001～1 重量部である。

これらは、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用しても良い。

【0026】

シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、

2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0027】

トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、

2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-メチルー4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-フェニルー4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-プロペニルー4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-フルオロー4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3, 5-ジフルオロー4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) -9, 9-ビス [3-トリフルオロメチルー4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレンなどが挙げられる。

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0028】

本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、1～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が1～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0029】

本発明の組成物を、基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法、スキャン塗布法などの塗装手段が用いられる。

【0030】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.01～1.5 μm 程度、2回塗りで厚さ0.2～3 μm 程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、層間絶縁膜となる塗膜（硬化膜）を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことが

できる。とくに酸素存在下で100℃～450℃で1～240分加熱焼成を行うとカルボシランに酸素原子が導入され3次元架橋状態が形成される。一旦、3次元架橋状態が形成されるとポリカルボシランは溶剤に不溶になり、また、その後のドライエッチング、加熱などの加工プロセスにおける安定性も向上する。酸素存在下で硬化させる代わりに、過酸化物、ジアゾ化合物などを塗布液組成物に添加して塗布、加熱することにより3次元架橋状態を形成する事が可能である。電子線、紫外線に代表される活性エネルギー線照射することによっても、塗膜を硬化させることができる。

【0031】

本発明において有機ケイ素ポリマーは、酸化ケイ素(SiO₂)、フッ素ドープ酸化ケイ素(FSG)、オルガノシリケートガラス(OCG)、カーボンドープ酸化ケイ素(SiOC)、メチルシルセキスオキサン(MSQ)、ハイドロジェンシルセスキオキサン(HSQ)、スピノングラス(SOG)、ポリオルガノシロキサンなどの酸化ケイ素系層間絶縁膜、ポリアリーレン、ポリアリーレンエーテル、ポリイミド、フッ素樹脂などの有機ポリマー系層間絶縁膜(以下、これらを「層間絶縁膜」という)との組み合わせにおいて好ましく用いられる。

本発明において有機ケイ素ポリマーは、ポリカルボシランを骨格に有しており、上記酸化ケイ素系層間絶縁膜および有機ポリマー系層間絶縁膜用に最適化されたプラズマドライエッチング条件では、ドライエッチング速度が、上記ケイ素系層間絶縁膜および有機ポリマー系層間絶縁膜のそれと比較して少なくとも1/3以下、概して1/5以下である。したがって、エッチストッパーまたはハードマスクとして機能する。

本発明では、有機ケイ素ポリマーを上記層間絶縁膜の下層に形成する場合には、エッチストッパーとして機能し、上記層間絶縁膜の上層に形成する場合にはハードマスクとして機能する。

【0032】

エッチングストッパー

本発明において、層間絶縁膜をエッチング加工する際に、まず、エッチングストッパーの上に層間絶縁膜を形成し、さらにこの層間絶縁膜上に開口部を有するマ

スク膜を形成した積層構造を形成する。マスク膜の開口部の作成方法には様々な方法が適用される。マスク膜の開口部作成方法の例として、可視光あるいは紫外光あるいは電子線によるリソグラフィー技術によって開口部を形成する感光性ポリマー（フォトレジスト）があげられる。

上記開口部を有するマスク膜の開口部を通して上記層間絶縁膜をエッチングすることによって、層間絶縁膜に特定のパターンを形成することができる。層間絶縁膜のエッチングは乾式エッチングであっても湿式エッチングであっても良い。層間絶縁膜に形成する特定のパターンとしては例えば電気回路のパターンがあげられる。

【0033】

層間絶縁膜のエッチングは場所によらず同じ速度でエッチングされることが望ましいが、乾式エッチングであればエッチングガスの濃度むら、エッチングガスの流れの不均一性、温度むらなどの影響を受け、湿式エッチングであればエッチング薬液の濃度むら、エッチング薬液の対流むら、温度むらなどの影響を受けることが原因で場所によってエッチング速度が異なることが起こる。このため、最もエッチングが遅い場所がエッチングできる時間をもってエッチング時間とすると、最もエッチングの遅い場所以外は層間絶縁膜の下層にまでエッチングガスあるいはエッチング薬液が到達し、化学的な反応が起こる。

層間絶縁膜の下層にエッチングストッパーを形成しておくことによって、エッチングガスあるいはエッチング薬液による化学的な反応がエッチングストッパーよりも下層に及ぶことを防ぐことができる。層間絶縁膜をエッチングする速度よりもエッチングストッパーをエッチングする速度の方が遅ければ、エッチングガスあるいはエッチング薬液による化学的な反応が下層に及ぶのを防ぐために必要なエッチングストッパーの膜厚を薄くすることができる。例えば、層間絶縁膜として低誘電絶縁膜を用いた場合には層間絶縁膜よりもエッチングストッパーの方が比誘電率が高くなるので、エッチングストッパーの膜厚は薄い方が望ましい。

【0034】

ハードマスク

フォトレジストと層間絶縁膜のエッチング選択比が十分で無い場合、また、フ

フォトリジストの膜厚が薄く、層間絶縁膜のエッチングに耐えうる膜厚を有していない場合などに、フォトリジスト開口パターンを一旦、エッチング選択比の高いハードマスクに転写してハードマスクを開口パターンとしてエッチングを行う方法が用いられる。

この場合、ハードマスクは、層間絶縁膜の上層に形成される。さらにハードマスク上に、開口部を有するマスク膜を形成した積層構造を形成する。マスク膜の開口部の作成方法には様々な方法が適用される。マスク膜の開口部作成方法の例として、可視光あるいは紫外光あるいは電子線によるリソグラフィー技術によって開口部を形成するフォトリジストがあげられる。

上記開口部を有するマスク膜の開口部を通してハードマスクをエッチングすることによって、ハードマスク上に特定のパターンを形成することができる。ハードマスクのエッチングは乾式エッチングであっても湿式エッチングであっても良い。ハードマスクに形成する特定のパターンとしては例えば電気回路のパターンがあげられる。フォトリジストを乾式（アッシング）または湿式（ウエット剥離）で除去した後、ハードマスクに転写された回路パターンをマスクとして層間絶縁膜のエッチングを行う。

【0035】

ダマシン構造の形成方法

ダマシン構造は、層間絶縁膜に配線溝（トレンチ）または穴（ヴィアホール）のパターンを形成した後に配線用金属を埋め込み、余分な金属を化学機械研磨法（CMP）による除去する事により形成される。ダマシン形成方法には、溝、穴を個別に加工してそれぞれの加工後に金属埋め込み、化学機械研磨をシングルダマシンと溝、穴を同時に形成し金属の埋め込み、化学機械研磨を1回のみですませるデュアルダマシンの2つの方法がある。

本発明におけるデュアルダマシン形成方法は、2層からなる絶縁膜とその間にあるエッチングストッパー兼ハードマスクからなる構造であることを特徴とする。（図2参照）

このような積層構造は、プラズマCVD法あるいは塗布法によって形成された層間絶縁膜、プラズマCVD法あるいは塗布法によって形成されたエッチングストッ

パー膜、プラズマCVD法あるいは塗布法によって形成された層間絶縁膜を順番に積層することによって得られる。第一の層間絶縁膜と第二の層間絶縁膜には、配線溝をフォトリソ、エッチング工程によって形成するが、第一の絶縁層と第二の層間絶縁層の間にエッチングストッパー膜があることによって、エッチング加工時の面内均一性、加工条件のプロセス冗長性が確保しやすくなる。また、このエッチングストッパーにビアホールパターンを転写する事によって第2の絶縁層にビアホールを加工する事ができる。

フォトリソ、エッチング工程を経た積層構造体には、ダマシン溝または／およびビアホールを形成し、バリアメタルで溝または／およびビアホールを被覆し、さらに銅を配線溝、および／またはビアホールに埋め込むことによって、電気配線を形成することができる。

【0036】

このようにして得られるエッチングストッパーは、エッチング処理に対する耐性に優れることから、LSI、システムLSI、MPU、CPU、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用途に有用である。

【0037】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。

また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0038】

重量平均分子量 (M_w)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料 1 g を、100 cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用

した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル 150-C ALC/GPC）

カラム：昭和電工（株）製の SHODEX A-80M（長さ 50 cm）

測定温度：40℃

流速：1 cc/分

【0039】

エッチング選択比

下記の装置で塗膜のエッチングを行った。

エッチング装置：東京エレクトロン製 Unity II

シリコンウェハー上に形成したエッチングストッパーを上記エッチング装置を用いてエッチングを行い、単位時間あたりにエッチングされた厚さをAとする。シリコンウェハー上に形成した絶縁膜を上記エッチング装置を用いて、上記エッチングストッパーをエッチングした装置条件と同じ装置条件をもってエッチングを行い、単位時間あたりにエッチングされた厚さをBとする。BをAで除した値B/Aをエッチング選択比として評価した。

【0040】

溶液①の作成

ポリ（フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン）をシクロヘキサノンに溶解させ、15重量%の溶液とした。これを溶液①とする。

この溶液①を0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過し、塗膜の比誘電率を測定した。

比誘電率は3.0であった。

【0041】

合成例 1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン 77.04 g とテトラメトキシシラン 24.05 g とテトラキス（アセチルアセトナート）チタン 0.48 g を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 290 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 60℃ に安定させた。次に

、イオン交換水 8 4 g を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、6 0 ℃で 2 時間反応させたのち、アセチルアセトン 2 5 g を添加し、さらに 3 0 分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。5 0 ℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を 1 4 9 g エバポレーションで除去し、溶液②を得た。

このようにして得られた加水分解縮合物（加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方）の重量平均分子量は、8, 9 0 0 であった。

【0 0 4 2】

実施例 1

絶縁膜としてMSQ系低誘電層間絶縁膜である

JSR株式会社製LKD-5 1 0 9

を用い、エッチングストッパー膜として

合成例 1 で合成したポリカルボシランを用いてエッチング選択比を評価した。

【0 0 4 3】

エッチング条件Aのとき、エッチング選択比 6.0

エッチング条件Bのとき、エッチング選択比 5.8

エッチング条件Cのとき、エッチング選択比 6.3

エッチング条件Dのとき、エッチング選択比 7.8

であった。

【0 0 4 4】

【発明の効果】

本発明によれば、比誘電率 4 以下の有機ポリマーからなるエッチングストッパーまたはハードマスクを使用することにより、エッチング処理によるダメージの少ない半導体用塗膜（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

エッチングストッパーの構造例

【図2】

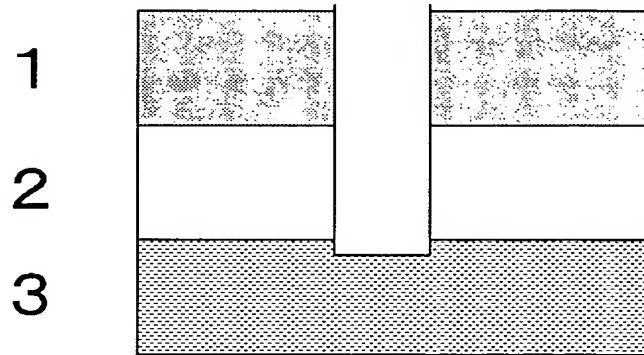
Dual Damascine構造例

【符号の説明】

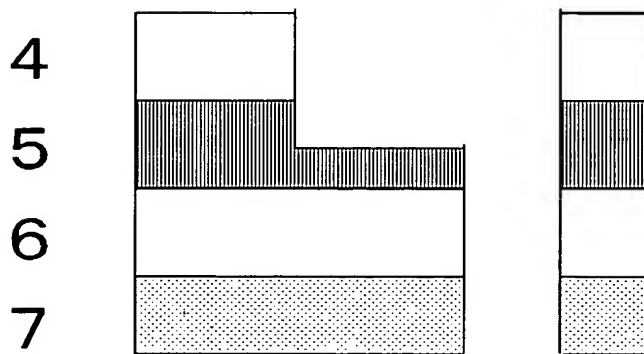
- 1 マスク膜
- 2 絶縁膜
- 3 エッチングストッパー
- 4 第一絶縁膜
- 5 エッチングストッパー
- 6 第二絶縁膜
- 7 バリアー膜

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体装置の製造における SiO_2 、フッ素ドーピング SiO_2 、有機・無機 SOG (Spin-on glass) 材料、Low-k 膜などからなる層間絶縁膜のドライエッチング加工時や、 SiN 、 SiC 、 SiCN などのバリアー膜のドライエッチング加工時に好ましく用いられるエッチングストッパーおよびハードマスクを得る。

【解決手段】 SiO_2 (酸化ケイ素)、FSG (フッ素ドーピング酸化ケイ素)、OSG (オルガノシリケートガラス)、 SiOC (カーボンドーピング酸化ケイ素)、MSQ (メチルシルセキスオキサン) 系絶縁膜、HSQ (ヒドロジェンシルセスキオキサン) 系絶縁膜、SOG (スピノングラス)、ポリオルガノシロキサン系絶縁膜、Low-k (低誘電層間絶縁膜)、有機ポリマー低誘電層間絶縁膜より選ばれる膜とドライエッチング選択比を有することを特徴とする有機ケイ素ポリマーからなる比誘電率が 4 以下の絶縁膜。

【選択図】 なし


認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 4 5 1 2
受付番号	5 0 2 0 1 8 4 7 0 4 8
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月 6日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 5 4 5 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 1 9 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
4. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 J S R 株式会社